

ALLOY POWDER OF RARE EARTH METAL-IRON GROUP METAL TARGET, RARE EARTH METAL-IRON GROUP METAL TARGET AND PRODUCTION THEREOF

Publication number: JP1025977 (A)

Publication date: 1989-01-27

Inventor(s): MATSUMOTO SHUNICHIRO; KAZUYASU MUTSUO; INUI TSUTOMU; CHIBA YOSHITAKA

Applicant(s): HITACHI METALS LTD

Classification:

- international: B22F3/00; B22F9/08; C22C1/04; C23C14/34; G11B5/851; G11B11/105; H01F1/055; H01F41/18; B22F3/00; B22F9/08; C22C1/04; C23C14/34; G11B5/84; G11B11/00; H01F1/032; H01F41/14; (IPC1-7): C23C14/34

- European: C22C1/04D1; C23C14/34B2; G11B5/851; G11B11/105M2D; H01F1/055B; H01F41/18B

Application number: JP19880053127 19880307

Priority number(s): JP19870097057 19870420

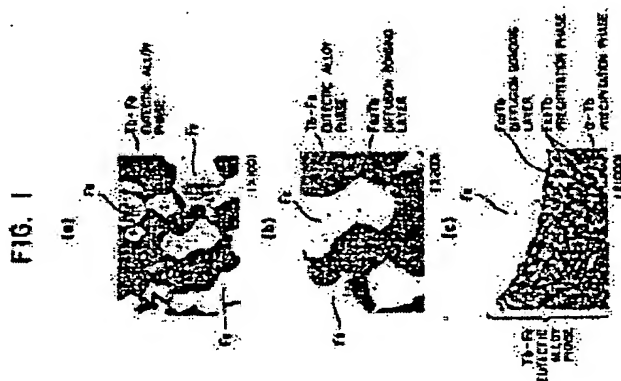
Also published as:

JP7068612 (B)
JP2029234 (C)
EP0288010 (A2)
EP0288010 (A3)
EP0288010 (B1)

more >>

Abstract of JP 1025977 (A)

PURPOSE: To obtain the titled powder having stable sputtering characteristics from which a target having small deviation of a thin film and excellent in mechanical workability is formed by pressurizing and sintering the mixture of both the alloy powder of specified rare earth metal and metal of iron group and the metal powder of iron group insufficient for the objective composition under vacuum or the inert gas atmosphere. **CONSTITUTION:** The alloy powder of rare earth metal-metal of iron group is obtained by melting and mixing both rare earth metal being in a range of composition showing an eutectic structure and having ≈ 1 mm average particle diameter and metal of iron group, and subjecting the mixture to quenching and coagulating treatment with an inert gas atomizing method.; Then the alloy powder is mixed with the powder of metal of iron group insufficient for the objective composition of a target and this mixture is pressurized and sintered at the temp. region lower than the temp. showing liquid phase of this mixture (e.g. at about 840 deg.C in case of Tb-Fe, at about 695 deg.C in case of Tb-Fe-Co) by a means e.g. such as a hot hydrostatic press under vacuum or the inert gas atmosphere.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-25977

⑪ Int. Cl.⁴
C 23 C 14/34

識別記号

庁内整理番号
8520-4K

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月27日

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全12頁)

⑭ 発明の名称 希土類金属-鉄族金属ターゲット用合金粉末、希土類金属-鉄族金属ターゲット、およびそれらの製造方法

⑮ 特 願 昭63-53127

⑯ 出 願 昭63(1988)3月7日

優先権主張 ⑰ 昭62(1987)4月20日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭62-97057

⑳ 発 明 者 松 本 俊 一 郎 島根県安来市安来町2107番地の2 日立金属株式会社安来工場内

㉑ 発 明 者 一 安 六 夫 島根県安来市安来町2107番地の2 日立金属株式会社安来工場内

㉒ 発 明 者 乾 勉 島根県安来市安来町2107番地の2 日立金属株式会社安来工場内

㉓ 発 明 者 千 葉 芳 孝 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所内

㉔ 出 願 人 日 立 金 属 株 式 有 限 公 司 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

明 細 書

発 明 の 名 称

希土類金属-鉄族金属ターゲット用合金粉末、
希土類金属-鉄族金属ターゲット、およびそれら
の製造方法

特 許 請 求 の 範 囲

1 共晶組織を発現する組成範囲内にある希土類金属と鉄族金属とからなり急冷凝固処理された合金粉末と、ターゲット目標組成に対し不足分の鉄族金属粉末との混合物を、真空または不活性ガス雰囲気下で該混合物の液相発現温度未満の温度域で加圧焼結することを特徴とする希土類金属-鉄族金属ターゲットの製造方法。

2 希土類金属の α 相と、該希土類金属と鉄族金属とからなる金属間化合物相とが均一微細に晶出した組織を有する希土類金属-鉄族金属合金粉末に、ターゲット目標組成に対し不足分の鉄族金属粉末を混合したのち、真空または不活性ガス雰囲気下で前記希土類金属-鉄族金属合金粉末の組織を保持しつつ加圧焼結することを特徴とする希土

類金属-鉄族金属ターゲットの製造方法。

3 希土類金属-鉄族金属からなる共晶合金相と鉄族金属単体相とが希土類金属と鉄族金属との金属間化合物を主体とする固相拡散接合層により結合した組織を有することを特徴とする希土類金属-鉄族金属ターゲット。

4 希土類金属-鉄族金属からなる共晶合金相と鉄族金属単体相とが希土類金属と鉄族金属との金属間化合物相を主体とする層厚 $30\mu\text{m}$ 以下の拡散接合層により結合した組織を有することを特徴とする希土類金属-鉄族金属ターゲット。

5 希土類金属の α 相と、該希土類金属と鉄族金属とからなる金属間化合物相とが均一微細に分散した共晶合金相と、鉄族金属単体相が固相接合してなることを特徴とする希土類金属-鉄族金属ターゲット。

6 希土類金属の α 相と、該希土類金属と鉄族金属とからなる金属間化合物相とからなり、隣合う同種相間の平均距離が $5\mu\text{m}$ 以下である共晶合金相と、鉄族金属単体相が固相接合してなることを特徴と

する希土類金属-鉄族金属ターゲット。

7 ターゲット組成が、希土類金属 15~45at%、残部が実質的に鉄族金属からなることを特徴とする特許請求の範囲第3項ないし第6項いずれかに記載の希土類金属-鉄族金属ターゲット。

8 希土類金属がTbおよびDyの1種または2種 15~45at%、残部が実質的にFeからなることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の希土類金属-鉄族金属ターゲット。

9 希土類金属がTbおよびDyの1種または2種 15~45at%、残部が実質的にFeおよびCoからなることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の希土類金属-鉄族金属ターゲット。

10 希土類金属の α 相と、該希土類金属と鉄族金属からなる金属間化合物相とが均一微細に分散していることを特徴とする希土類金属-鉄族金属ターゲット用合金粉末。

11 共晶組織を発現する組成範囲内にある希土類金属と鉄族金属からなる合金溶湯を急冷凝固処理することを特徴とする希土類金属-鉄族金属タ

ーゲット用合金粉末の製造方法。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、光磁気記録媒体として用いられる希土類金属-鉄族金属ターゲット用合金粉末、希土類金属-鉄族金属ターゲット、およびそれらの製造方法に関する。

〔従来の技術〕

最近、ガラスあるいは樹脂基板上にスパッタリング法を用いて所望組成の希土類金属-鉄族金属系の薄膜を形成し、これを記録媒体として用いた置き換え可能で高密度記録が可能な光磁気ディスクの開発が行なわれている。

このスパッタリングに用いられるターゲットの製造方法としては、従来以下のようなものが提案されていた。

(1) 所望組成の希土類金属-鉄族金属合金を真空中または不活性ガス雰囲気中で溶解した後、同じく真空中あるいは不活性ガス中で所定の形状に鑄造してターゲットを製造する方法(日経ニュー

マテリアル 1986年11月24日号 P61)。

(2) 所望組成の合金を真空中または、不活性ガス雰囲気中で、溶解、鑄造してインゴットを作成し、このインゴットを粉碎して得られた粉末を加圧焼結する方法(特開昭61-91336号)。

(3) 希土類金属粉末と鉄族金属粉末を所望組成に混合し、この混合粉末を液相発現温度未満の温度範囲で加圧焼結する方法(特開昭61-99640号)。

(4) 目標成分よりも鉄族金属量が少ない鉄族金属-希土類金属粉末を溶解・粉碎法により製造し、前記合金粉末と鉄族金属粉末とを所望組成に混合した後、成形し、焼結する方法(特開昭60-230903号)。

しかしながら、前記(1)の製造方法でターゲットを作成した場合、

(a) 鑄造時に添加元素の偏析が生じやすく均質なターゲットを得にくい。

(b) 希土類金属-鉄族金属系合金は非常に脆性な金属間化合物を形成するため、鍛造などの組織均質化プロセスがとりにくい。このため、鑄造

時に生じた果などの欠陥を除去することが不可能である。

(c) 材質的に脆いため、ターゲット形状に加工する際、チップングや割れを生じやすく機械加工が非常に困難である。またボンディング時およびスパッタ時の熱応力でターゲットが割れてしまう。

(d) 本製造方法によるターゲットをスパッタして作成した薄膜の組成は、ターゲット組成から7-10at%近く鉄族金属富側にずれを生じ、薄膜組成の制御が難しい。

などの問題点がある。

前記(2)の製造方法でターゲットを作成した場合、均質なターゲットは製造可能であるが粉末の構成粒子自体が脆い金属間化合物より成るため前記(1)のプロセスで製造したターゲットと同様の問題点がある。

前記(3)の製造方法で作成した場合、

(a) 希土類金属は酸素との親和力が強いので、粉末作成時、粉体の取扱い時および加圧焼結時に希土類金属が酸化し、低酸素の成形体を得られな

い場合がある。このような成形体をスパッタリング用ターゲットとして使用した場合、ターゲット中の含有酸素が薄膜の内部にとり込まれて、希土類金属を選択的に酸化するため薄膜の磁気特性、特に保磁力 H_c が大きく変動する。

(b) スパッタリングの初期において、鉄族金属相より希土類金属相の部分が優先的にスパッタされ、その後に鉄族金属相および希土類金属相のスパッタリング速度が平衡に達するという挙動を示す。このため薄膜の組成が安定するまでに長時間のプリスパッタを行なう必要があり、ターゲットの使用効率が悪い。

という問題点がある。

前記(4)の製造方法、具体的には(4)の公開特許公報で実施例として開示されている、鉄族金属-希土類金属系の合金粉末に1-10重量%程度の鉄族金属を所望組成になるよう混合し、前記混合粉末を圧粉成形し、次いで焼結を行なった場合、

(a) 薄膜組成が安定するまでのプリスパッタに要する時間は前記(3)の製造方法によるターゲット

とと比較して短時間となるが、ターゲット組成と薄膜組成間のずれが大きく、また薄膜面内で組成変化量も大きい。

(b) 混合粉を圧粉成形後、不活性ガス中または、真空中で、焼結するだけでは、成形体の密度がならず、ターゲット中に空孔が残存した状態となり、これがスパッタリング時の異常放電の原因となること。

(c) 機械加工の点から見ると、前記(1)、(2)の製造方法によるターゲットと比較して改善されているが、材料中に含有している希土類金属は全て鉄族金属との金属間化合物として存在するため、旋盤などで機械加工する際、割れやチッピングを生じやすい。

などの問題点がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

以上説明した従来技術の問題点のほとんどを解決したターゲットとして特開昭62-70550号に、希土類金属と鉄族金属との金属間化合物と、鉄族金属単体とが焼結によって結合した微細な混合組織

を有するターゲットが開示されている。

すなわち、希土類金属粉末と鉄族金属粉末とを所望組成に混合し、次いで液相発現温度未満の温度で加压焼結し希土類金属と鉄族金属からなる成形体を形成し、その後液相発現温度以上の温度で成形体を短時間加熱することにより成形体中の希土類金属を金属間化合物に変換し、上記組織のターゲットを得るものである。

このターゲットによると、金属間化合物に変換された希土類金属は、単体の場合よりもスパッタリング速度が低下して鉄族金属単体のスパッタリング速度に近づき、この結果従来から提起されていた薄膜組成の不安定という問題が解決され、かつターゲット中に存在している鉄族金属によって、加工性が十分に保証される強度をも具備することが可能である。

しかるに本発明者の検討によると、特開昭62-70550号に開示された技術においても以下の問題点を有し、より一層の改善が望まれるところである。

すなわち、

(a) 第10回日本応用磁気学会誌 学術講演概要集(1986, P128-P129)によれば、ターゲットと薄膜間の組成ずれは、希土類金属、鉄族金属、希土類金属-鉄族金属金属間化合物の量比を適正に制御することで改善可能なことが報告されている。

しかるに特開昭62-70550号のように熱処理によって組織制御する方法では、

1) 鉄族金属単体周辺の金属間化合物層が異常成長する、

2) 特開昭62-70550号公報の第6図のCによると鉄族金属単体相、金属間化合物相の他に、希土類金属の α 相と希土類金属-鉄族金属金属間化合物相とからなる共晶合金相が存在しているが、この共晶合金相内の希土類金属の α 相と希土類金属-鉄族金属金属間化合物の品出量および形状を制御することが非常に困難である、

3) 組織にムラを生じやすい、

などの欠点がある。したがって、上記のターゲットを用いてスパッタリングを行なった場合、

i) スパッタ時間が長時間になると膜組成や特性が変動する。

ii) ターゲット組成が全く同じものでも、熱処理のロットが異なれば膜組成、特性が異なる。いわゆるロット間のばらつきが大きいという問題点がある。

(b) 機械的強度の面からすると、鉄族金属周辺に存在する脆弱な希土類金属-鉄族金属金属間化合物を薄くする必要があるが、前述のように異常成長により層厚が厚くなり好ましくない。

(c) 希土類金属粉末と鉄族金属粉末の混合物を焼結したターゲットは、酸素含有量がもともと高くなりやすい上、熱処理を行なうので最終製品は高酸素になり易く、薄膜特性に悪影響を及ぼす。

(d) 熱処理温度から室温まで冷却する際、成形体にそりや曲がりが発生し易い。

本発明は、以上説明した問題点を解決し、良好なスパッタリング特性を安定して得られ、かつ十分な機械的強度を有するターゲットおよびその製造方法等の提供を目的とする。

第1図に基づいて説明する。

第1にTb-Fe共晶合金相が、極めて均一かつ微細に分散したFe₂Tb品出相と α -Tb品出相とから構成されていることである。これは、アトマイズ法等の急冷凝固処理によって得られた α -Tb品出相とFe₂Tb品出相とが均一微細に品出した組織の粉末を原料として用い、この組織を保持すべく液相発現温度未満で加圧焼結していることによる。

本発明によれば、隣合う両品出相間(α -Tb同志、またはFe₂Tb同志)の距離が平均5 μ m以下という均一分散状態を得ることができる。

本発明ターゲットは、以上のような均一微細な組織を有しているため、ターゲットとそれをスパッタリングした薄膜間の組成ずれを極めて小さくし、さらにスパッタリングに先立って行なわれるプリスパッタリングの時間を短縮することができる。

第10回日本応用磁気学会誌 學術講演概要集(1986, P128)によれば、複合ターゲット、すなわち

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、種々検討した結果、ガスアトマイズ法等の急冷凝固処理によって得られた希土類金属の α 相と金属間化合物相とが均一かつ微細に品出した希土類金属-鉄族金属合金粉末と鉄族金属粉末との混合物を液相発現温度未満で加圧焼結して得られたターゲットにより前記課題を解決するに至った。

以下、本発明を詳説する。

第1図(a)、(b)および(c)に本発明ターゲットのミクロ金属組織写真を示す。第1図(a)は $\times 100$ 、第1図(b)は $\times 200$ 、および第1図(c)は $\times 1000$ の倍率であり、E P M A (Electron Probe Micro Analyzer)分析によると、鉄族金属単体相(Fe)と希土類金属-鉄族金属共晶合金相(Fe₂Tb品出相および α -Tb品出相からなる)とが、希土類金属と鉄族金属との金属間化合物を主体とする固相拡散接合層により接合された組織となっていることが確認された。

ここで本発明ターゲットにおける組織の特徴を

希土類金属単体と鉄族金属単体より構成されるターゲットをスパッタした場合、希土類金属より鉄族金属が優先にスパッタされ易く、その結果、薄膜組成は鉄族金属富になる。反対に金属間化合物より構成されるターゲットの場合は、鉄族金属より希土類金属が優先にスパッタされ易いため、薄膜組成が鉄族金属富になると報告されている。これに対し本発明によれば、前述のように希土類金属の α 相と希土類金属-鉄族金属金属間化合物からなる共晶合金相、さらに固相接合相および鉄族金属単体相が均一、かつ微細に分散するため、希土類金属スパッタ粒子と鉄族金属スパッタ粒子の放出方向の異方性が緩和され、この結果組成ずれが小さくなるものと思われる。

プリスパッタ時間が短縮される理由としては、

(1) 特開昭62-70550号に述べられているような鉄族金属と希土類金属の間のスパッタリング速度の差と比較して、鉄族金属と希土類金属-鉄族金属金属間化合物の間のスパッタリング速度の差の方が小さい。

(2) 急冷処理により希土類金属-鉄族金属合金粉末を作成するため、希土類金属の α 相と金属間化合物相が均一かつ微細に分散している、つまり希土類金属相は細かく分断された形で晶出しているため、微視的に見ると希土類金属のスパッタ速度は変わらないにもかかわらず、希土類金属の α 相のスパッタリング速度が金属間化合物相のスパッタリング速度と等しくなるような効果が得られる。

ことにあるものと考えられる。

本発明ターゲットの組織の第2の特徴は、希土類金属と鉄族金属との金属間化合物を主体とする拡散接合層が極めて薄いことである。

これは、接合層が液相発現温度未満の加圧焼結による固相拡散接合層によるものだからである。

このように拡散接合層が薄く、組織にむらを生ずることがないために、スパッタ時間が長時間となっても安定した薄膜特性を得ることができ、かつ機械的強度を劣化させることがないのである。

本発明によれば、この接合層を $10\mu\text{m}$ 以下と非

常に薄く制御することが可能である。機械的強度の面から言えば、 $30\mu\text{m}$ 以下に制御することが望まれる。

本発明ターゲットにおいて、希土類金属には従来から公知のTb、Gd、Dy、Nd、Sm、Ho、Tm等の1種または2種以上を用いることができる。その含有量は15at%未満および45at%を超えると光磁気記録媒体としての機能を有する薄膜を得ることが困難になるので、15-45at%とする必要がある。

一方、鉄族金属とは従来から用いられているFe、CoおよびNiの1種または2種以上のことを意味する。

以上より本発明における金属間化合物とは、たとえばFe₂Tbのみならず、FeCoTb等のように異種の鉄族金属と希土類金属との化合物を含む概念であることは言うまでもない。

なお、第2図にFe-Tb以外の他の本発明にかかるターゲットの例としてFe-Co-Dyターゲットのミクロ金属組織写真を示す。Fe、Coから

なる鉄族金属単体相と、Fe-Co-Dy金属間化合物と α -Dyとからなる共晶合金相が、Fe-Co-Dy金属間化合物を主体とする接合層により結合した組織であることが確認された。

次に製造方法について説明する。

本発明においては、まず希土類金属-鉄族金属合金粉末および鉄族金属粉末が用意される。本発明の特徴は希土類金属-鉄族金属合金粉末を急冷凝固処理により得る点であり、この急冷凝固処理により粉末レベルで希土類金属の α 相と金属間化合物との均一、微細化を達成する。したがって、組成面からみれば、希土類金属と鉄族金属との組成が共晶組織を発現する組成範囲内にある必要がある。

急冷凝固処理の手法としては、合金溶湯から製造する不活性ガスアトマイズ法、真空アトマイズ法、回転ロール法等、および前記組成範囲内にある電極を用いる回転電極法等が適用できる。水冷ロール法、回転電極法等においても合金の酸化防止のために雰囲気は真空、あるいは不活性ガス雰

囲気とする必要がある。

なお、第3図にガスアトマイズ後のFe-Tb合金粉末のミクロ金属組織写真を示すが、 α -TbとFe₂Tbが均一微細に晶出した組織である。

また希土類金属-鉄族金属合金粉末は、純希土類金属粉と比較して格段に耐酸化性に優れているため、ターゲット材中の含有酸素量を希土類金属粉末と鉄族金属粉末の混合物を焼結したものと比較して500-1000ppm以上も減らすことが可能である。

原料粉末の平均粒径は $1\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。これは、平均粒径が $1\mu\text{m}$ を超えると成形体中に不均一を生じ、これをターゲットして用いた場合、得られる薄膜の組成が部分的に不均一となるからである。

以上の原料粉末を混合した後、液相発現温度未満の温度で加圧焼結を行なう。

加圧焼結の温度を液相発現温度未満とするのは、液相発現温度以上の温度にすると、鉄族金属相と希土類金属-鉄族金属共晶合金相との間の接合層

が異常に成長し、成形体の機械的強度が低下すること、および希土類金属-鉄族金属からなる共晶合金相に晶出している希土類金属の α 相が鉄族金属と反応し晶出してしまうことによる。望ましくは液相発現温度未満の温度から(液相発現温度未満-100℃)の範囲内、更に望ましくは液相発現温度未満の温度から(液相発現温度未満-30℃)の範囲内である。なお液相発現温度の一例を上げると、Tb-Feの場合840℃、Tb-Fe-Coの場合、695℃、Tb-Gd-Feの場合630℃である。

以上の液相発現温度未満の加圧焼結により接合層の珪酸化を達成できるのは前述の通りであるが、さらに、

- i) 原料粉末レベルで得られている希土類金属の α 相と金属間化合物の量および良好な分散状態の維持、制御が容易になされる、
 - ii) 組織中にむらを生じさせることがない、
 - iii) 酸素含有量を低レベルに抑制できる、
- といった効果が得られ、長時間スパッタ時の珪酸特性の安定化に寄与するものである。

を示す。全試料とも平均粒径0.3 μ m以下の粉末を使用した。粉末の作成方法について述べると本発明では、Tb-Fe粉末については、溶融塩電解法で製造した70.2at% Tb-Fe組成の低酸素合金(酸素130ppm)へ目標組成になるようにFeまたはTbを加えて、底部に溶湯噴射用ノズルの付いたルツボに装入了。前記ルツボをガスアトマイズ装置内に設置した後、装置内を 10^{-4} ~ 10^{-6} torr台まで真空に引き、高周波誘導で加熱を行なってルツボ内の溶解原料を溶解した。溶湯温度が約1200℃に達した段階で原料は完全に溶解するため、溶湯にArガス圧力を印加すると同時に噴射用ノズルの弁を開いてガスアトマイズを行なった。上記の方法で作成したTb-Fe粉の酸素量は、平均で1200ppm程度であった。溶解原料としては前記のようなTb-Fe共晶合金の値、純Tb、純Feを所定量秤量して用いることも可能であるが、市販の高純度Tbの含有酸素量が900-1200ppmであること、原料が完全に溶解するまでの温度が高く、また溶解時間も長時間となることから、作成したTb-Fe粉

加圧焼結の手法としては、熱間静水圧プレス(HIP)、ホットプレス、熱間バック圧延、熱間バック鍛造等を適用できる。具体的な条件としては熱間静水圧プレスの場合、液相発現温度未満から(液相発現温度未満-30℃)の範囲内かつ不活性ガス圧1000-1500気圧で、2-3時間保持すると、鉄族金属単体相と希土類金属-鉄族金属共晶合金相との間の拡散接合層の厚さを、10-30 μ m以内に抑えることが可能で、成形体の密度も97%以上に達する。

ホットプレスの場合、密度95%以上の成形体を得ようとする場合、加熱温度を液相発現温度未満から(液相発現温度未満-30℃)以内、成形圧力150 kg/cm²以上で2時間程度保持することが望ましい。

熱間バック圧延、熱間バック鍛造の場合は、加熱温度はHIPと同様で良いが、1パスごとの圧下率を10%以内にして加工する必要がある。

[実施例]

実施例1

第1表に実施例に用いた試料の組成と焼結条件

の平均酸素含有量は2200ppmにも達する。このため、Tb-Fe共晶点組成合金などの希土類金属-鉄族金属系共晶合金を溶解原料の主体とすることが望ましい。実施例で用いたNd-Dy-Fe、Fe、Co、Fe-Co粉末についてもTb-Fe粉と同様にアルゴンガスアトマイズを用いて製造した。その際の粉末の平均酸素量は、Nd-Dy-Fe 1500ppm、Fe 250ppm、Co 80ppm、Fe-Co 70ppm、であった。

上記の希土類金属-鉄族金属、および鉄族金属それぞれのガスアトマイズ粉を用いて、第1表混合物組成の欄に示すそれぞれの組成になるよう秤量、添加した後、V型混合器内に装入し、混合中に粉末が酸化しないように、混合器内を一度真空に引いた後で、Arガスで置換した。粉末混合に関しては、可能な限り均一な混合粉末を作るため、攪拌回転数で6000回以上回転を加えた。

次に混合粉末を3mmの板厚を有する軟鋼製カプセルに充填し、カプセル内部を 10^{-4} torr以上に真空排気をした後で、400℃に加熱し、カプセル全

体が400℃に達した後で5時間保持した状態のまま封入を行なった。

前記カプセルを熱間静水圧プレス装置(HIP)を用いて、第1表に示す条件で加圧焼結した。

第 1 表

	試料	混合物組成 (at%)					粉末組成 (at%)	焼結条件			備 考
		Tb	Nd	Dy	Fe	Co		焼結温度(℃)	圧力(気圧)	焼結時間(時間)	
本 発 明	1	22	—	—	68	10	58Tb-Fe粉, Fe粉 Co粉	685	1200	2	—
	2	25	—	—	65	10	58Tb-Fe粉, Fe粉 Co粉	685	1200	2	—
	3	28	—	—	62	10	58Tb-Fe粉, Fe粉 Co粉	685	1200	2	—
	4	25	—	—	65	10	45Tb-Fe粉, Fe粉 Co粉	685	1200	2	—
	5	25	—	—	65	10	85Tb-Fe粉, Fe粉 Co粉	685	1200	2	—
	6	25	—	—	65	10	58Tb-Fe粉, 82.4Fe-Co粉	685	1200	2	—
	7	—	13	26	46	15	19Nd-38Dy-Fe粉, Fe粉, Co粉	560	1200	2	—
比 較 例	8	25	—	—	65	10	—	—	—	—	日経ニューマテリアル (1986)11月24日号 P61
	9	25	—	—	65	10	25Tb-65Fe-10Co	1100	150	2	特開昭61-91336号
	10	25	—	—	65	10	Tb粉, Fe粉, Co粉	685	150	2	特開昭61-99640号
	11	25	—	—	65	10	38Tb-Fe粉, Fe粉, Co粉	1250	常圧	2	特開昭60-230903号
	12	25	—	—	65	10	Tb粉, Fe粉, Co粉	685	150	2	特開昭62-70550号

焼結を完了した成形体より旋盤と平面研削盤を用いて外側の鉄皮を除去した後で、直径101mm×厚さ3mmの薄膜評価用ターゲット、抗折力測定用試験片、および酸測定分析用試料を加工した。

比較例について述べると、試料8は、カルシア製ルツボを用いて、真空溶解、真空鑄造法により製造したターゲット(日経ニューマテリアル(1986)11月24日号 P61)、試料9～12は各々の備考欄に示した公知例に開示されている条件に従って、ホットプレス装置で焼結を行なったものである。このうち試料12については、加圧焼結後、成形体を高周波加熱で800℃×10分間加熱し、その後、成形体へArガスを吹き付けて冷却を行なった。

薄膜評価には、高周波電源を有するマグネトロントタイプのスパッタ装置を用いて、0.15mmの板厚を有するコーニング社製の7059ガラス上に成膜を行なった。成膜条件は高周波出力400V、Arガス圧 5×10^{-6} torr、ターゲットとガラス基板間の距離は70mmで、成膜時にはガラス基板を回転せず、ターゲットとガラス基板を対向させている。

第 2 表

	試料	酸測定量 (ppm)	抗折力 (kg/cm ²)	薄 膜 組 成 (at%)				
				Tb	Nd	Dy	Fe	Co
本 発 明	1	920	12	21.1	—	—	69.6	8.3
	2	1010	10	24.2	—	—	66.4	9.4
	3	1080	11	27.4	—	—	63.3	9.3
	4	890	12	23.5	—	—	67.0	9.5
	5	1100	10	24.7	—	—	66.0	9.3
	6	980	10	24.3	—	—	65.8	9.9
	7	1498	21	—	12.3	24.7	48.6	14.2
比 較 例	8	300	2	16.3	—	—	73.4	10.3
	9	580	2	16.2	—	—	73.2	10.1
	10	1800	15	27.2	—	—	61.8	11.0
	11	1700	6	16.3	—	—	73.3	9.8
	12	2100	5	22.9	—	—	67.5	9.6

第2表に本発明および比較例のターゲットの含有酸測定量、抗折力および前記ターゲットを用いて成膜した薄膜の組成を示す。本発明によるターゲットの含有酸測定量は、いずれも1100ppm以下で10 kg/cm²以上の良好な抗折力を有している。

このように良好な抗折力を有している理由は、ターゲット中に存在する鉄族金属単体相の効果によるものと考えられる。

また、薄膜組成の点でも、ターゲット組成に比して鉄族金属富側に2at%以内しかずれを生じないのに対し、比較例のターゲットは含有酸測定量、抗折力あるいは薄膜組成のいずれかに問題を有することがわかる。

第4図に本発明および比較例のターゲットを用いて成膜を行なった場合の、膜組成とスパッタリング時間の関係を示す。本発明によるターゲット(試料2)は、スパッタ初期から膜組成が安定するまでに1at%Tbしか変動しておらず、また安定するまでに要する時間も4Hr以内と比較的に短いことがわかる。それに対し、純Tb粉、Fe粉、Co粉の混合物を焼結したターゲット(比較例10)は安定するまでにTbが3at%近くも減少し、また組成が安定するまでに10時間以上も要することがわかる。比較例8、9、11のターゲットは、薄膜組成はスパッタリングの当初から安定しているが、ターゲット組成と比して9at%もTbが貧側になることがわかる。比較例12は膜組成の安定性に欠けることおよびターゲット組成より2-3at%近くTbが貧となる。

第5図に薄膜面内におけるTbの分布を示す。本発明によるターゲットを用いた薄膜は、ターゲット組成に対し中心部で-0.8at%Tb、外周部で0-0.2at%Tbであるのに対し比較例では、いずれの

ターゲットのずれ量も大きいことがわかる。

実施例 2

第3表に実施例2に用いた試料の組成と焼結条件を示す。全試料とも平均粒径0.3 μ m以下の粉末を用い、所望の組成になるよう秤量した後、V型混合器で均一な混合粉末とした。次に混合粉末を125mm ϕ の金型内に充填し、室温にて圧粉成形した後、カーボン製のモールド内に移し換えホットプレスで焼結を行なった(原材料の製造法等は実施例1に準拠する)。

第4表に得られたターゲットの酸素量、抗折力および本ターゲットを用いて成膜した薄膜の組成を示す。

本発明ターゲットは、いずれも酸素量1500ppm以下で良好な抗折力を有し、また薄膜組成の点でも鉄族金属富側に2-3%程度しかずれを生じないのに対し、比較例のターゲットは、酸素量、抗折力あるいは薄膜組成の何らかに問題を有することがわかる。

第 4 表

		酸素量 (ppm)	抗折力 (kg/cm ²)	薄膜組成 (at%)			
				Tb	Dy	Fe	Co
本 発 明	13	980	8	25.8	—	74.2	—
	14	1230	9	27.0	—	73.0	—
	15	1500	10	27.4	—	72.6	—
	16	940	9	26.3	—	68.9	4.8
	17	1000	9	—	25.3	74.7	—
	18	1300	10	—	26.7	73.3	—
	19	1470	9	—	27.0	73.0	—
	20	990	9	—	25.9	68.8	5.3
比 較 例	21	1000	2	22.3	—	77.7	—
	22	2000	10	30.6	—	69.4	—
	23	2100	10	30.3	—	64.2	5.5
	24	900	2	—	22.9	72.2	4.9

第 3 表

試料	混合粉末組成 (at%)				粉末組成 (at%)	焼結温度 (°C)	密度 (kg/cm ³)	焼結時間 (時間)
	Tb	Dy	Fe	Co				
13	28.0	—	72.0	—	72Tb-28Fe合金粉 + Fe粉	830	150	2
14	28.0	—	72.0	—	82Tb-18Fe合金粉 + Fe粉	830	150	2
15	28.0	—	72.0	—	95Tb-5Fe合金粉 + Fe粉	830	150	2
16	28.0	—	67.0	5.0	72Tb-28Fe合金粉 + Fe粉, Co粉	685	150	2
17	—	27.5	72.5	—	71.5Dy-28.5Fe合金粉 + Fe粉	880	150	2
18	—	27.5	72.5	—	82Dy-18Fe合金粉 + Fe粉	880	150	2
19	—	27.5	72.5	—	94Dy-6Fe合金粉 + Fe粉	880	150	2
20	—	27.6	67.3	5.1	71.5Dy-28.5Fe合金粉 + Fe粉, Co粉	720	150	2
21	28.0	—	72.0	—	28.0Tb-72.0Fe合金粉	1100	150	2
22	28.0	—	72.0	—	Tb粉 + Fe粉	830	150	2
23	28.0	—	67.0	5.0	Tb粉 + Fe粉 + Co粉	685	150	2
24	—	27.6	67.3	5.1	27.6Dy-67.3Fe-5.1Co合金粉	1100	150	2

〔発明の効果〕

以上述べてきたように、粉末原料として希土類金属の α 相と金属間化合物相が微細に晶出した希土類金属-鉄族金属合金粉末と、鉄族金属合金粉末との混合物を用い、これを混合物の液相変態温度未満で加圧焼結することで、酸素量を1500ppm以下に抑えられると同時に、ターゲットと薄膜ずれが小さく、スパッタ時間の長期にわたって組成が安定しているため、薄膜の組成制御が容易になる。

しかも上記により製造したターゲットは、機械加工性に優れており、本発明は工業上非常に大きな効果を有するものである。

図面の簡単な説明

第1図は本発明によるターゲットのミクロ金属組織、第2図は本発明による他のターゲットのミクロ金属組織、第3図は本発明ターゲット合金粉末のミクロ金属組織写真、第4図は本発明によるターゲットを用いて作成した薄膜中のTb量とスパッタリング時間の関係を示すグラフ、第5図は

薄膜面内におけるTbの分布を示すグラフである。

出願人 日立金属株式会社



第 1 図



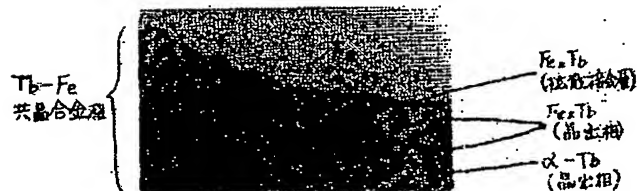
(×100)

(b)



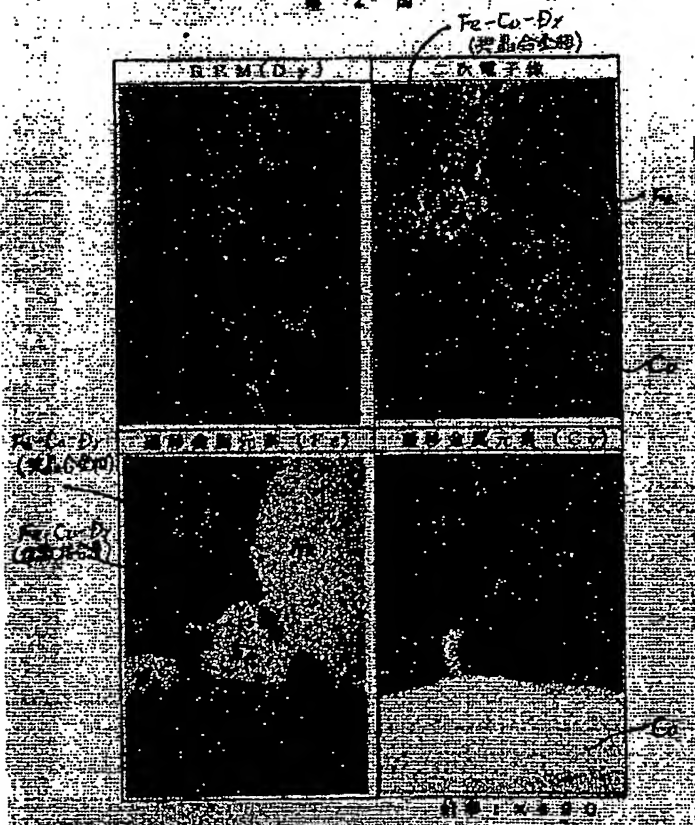
(×200)

(c)

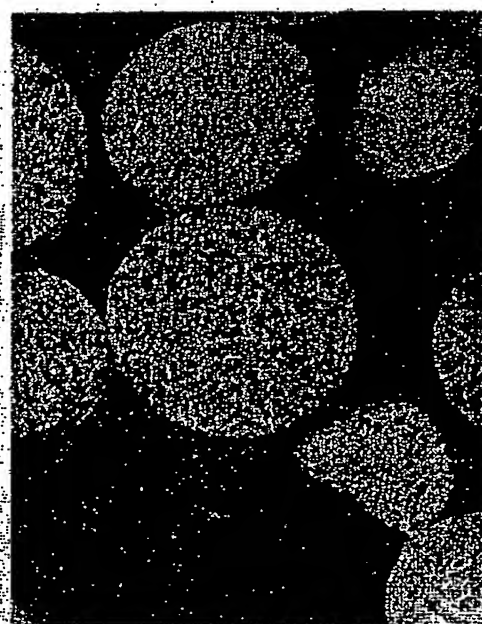


(×1000)

第 2 図

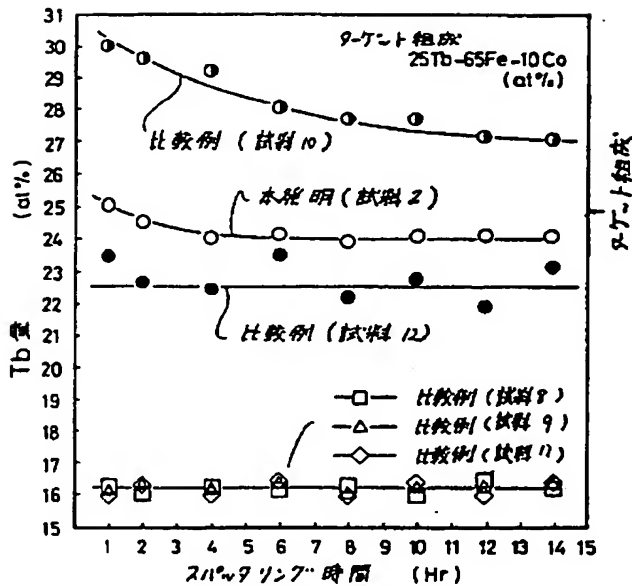


第 3 図

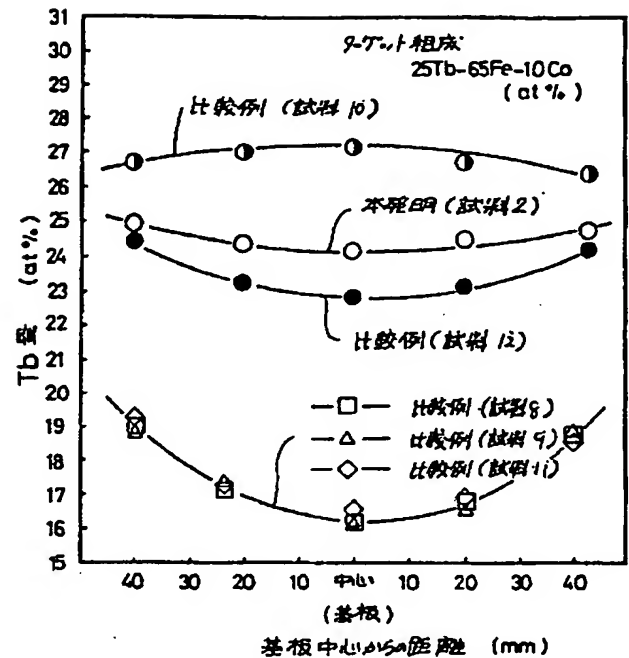


(×400)

第 4 図



第 5 図



手続補正書(自発)

昭和63年4月13日

特許庁長官 小川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許庁第53/27号
昭和63年3月7日付提出の特許出願

2. 発明の名称

希土類金属-鉄族金属ターゲット
用合金粉末、希土類金属-鉄族金
属ターゲット、およびそれらの
製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

名 称 (508) 日立金属株式会社

電話 東京 284-4642

代表者 松野 浩二

4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄および図面。

5. 補正の内容

別紙のとおり。

補正の内容

1. 明細書の発明の詳細な説明の欄を以下のように補正する。

(1) 明細書第17頁第1行の「Fe-Co-Dy」を「Fe-Dy」に訂正する。

(2) 同書第17頁第2行の「共晶合金層が、」の後に「Fe-Dy、あるいは」を挿入する。

(3) 同書第19頁第4行の「品出」を「消滅」に訂正する。

2. 図面を以下のように補正する。

(1) 第2図を添付の第2図と差し換える。

以上

第 2 圖

